



Т.С. Выдрина

ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Екатеринбург
2014

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра технологии переработки пластмасс

Т.С. Выдрина

ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания
для выполнения лабораторного практикума
по дисциплине «Химия и физика высокомолекулярных соединений»
студентами очной, заочной и ускоренной форм
обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и
29.03.03 «Технология полиграфического
и упаковочного производства»

Екатеринбург
2014

Печатается по рекомендации методической комиссии ИХПРСиПЭ.
Протокол № 2 от 5 ноября 2013 г.

Рецензент Викторова Т.С., доцент кафедры физической, органической
химии и нанодисперсных технологий УГЛТУ, канд. хим. наук.

Редактор А.Л. Ленская
Оператор компьютерной верстки Т.В. Упорова

Подписано в печать 25.02.14		Поз. 94
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 2,09	Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Данные методические указания состоят из двух частей. Первая часть содержит методики синтеза, модификации и деструкции полимеров. Во второй части приведены методики определения структуры и деформационно-прочностных свойств полимеров.

Рекомендуемые лабораторные работы выполняются на доступном оборудовании и просты в исполнении.

Цель лабораторного практикума:

- закрепление и систематизация теоретических знаний студентов;
- приобретение практических навыков по синтезу, исследованию структуры и определению физико-механических свойств полимеров;
- формирование умения самостоятельного проведения экспериментальных работ и обработки полученных результатов, в т.ч. с использованием прикладных программ к ПЭВМ.

Перед проведением каждой из работ студент должен выполнить следующие **задания**:

- **уяснить и сформулировать цель работы,**
- **установить роль и предназначение используемых материалов и реактивов,**
- **изучить теоретические положения, лежащие в основе работы, понять смысл проводимых операций и расчетов,**
- **ознакомиться с устройством и принципом работы используемого прибора или оборудования.**

Для успешного выполнения лабораторной работы **студент обязан заранее оформить заготовку отчета** по соответствующей работе. **В заготовке отчета он должен указать цель работы, кратко изложить теоретические положения, лежащие в основе работы, привести краткую методику проведения работы.**

После практического исполнения работы студент вносит в заготовку отчета экспериментальные данные и результаты их обработки, проводит сравнение полученных данных с литературными, делает соответствующие выводы и защищает отчет перед преподавателем.

Перед началом выполнения лабораторных работ студент должен **пройти тестовый (или иной) контроль теоретических знаний** по основным темам дисциплины «Химия и физика высокомолекулярных соединений (ВМС)». Содержание разделов дисциплины, которое выносится на контроль, приводится в начале первой и второй частей данных методических указаний.

Студент, выполнивший практикум и успешно прошедший тестирование, допускается к экзамену.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Выдрина Т.С. Химия высокомолекулярных соединений: Учебное пособие для студентов ИЭФ очной и заочной форм обучения направлений 240100, 261201, спец.240502. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2012. 180 с.
2. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
3. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС., 2007. 367с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учебник. М.: Академия, 2010. 368 с.
5. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992. 512 с.
6. Балакин В.М., Выдрина Т.С. Основы физико-химии полимеров: Учеб. пособие. Екатеринбург: УЛТИ, 1994. 76 с.
7. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 446 с.
8. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.
9. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
10. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. - Изд. 2-е, испр. - СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2010. - 624 с.
11. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
12. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. 656 с.
13. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 615 с.
14. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Сов. энцикл., 1972-1977.
15. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
16. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров: Учеб. для хим.-технол.вузов. М.: Лабиринт, 1994. 367 с.
17. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
18. Основы полимерного материаловедения: Учеб. пособие. / Н.Д. Негодяев, В.Г. Бурындин, А.И. Матерн, В.В. Глухих. Екатеринбург: УГТУ, 1998, 322 с.

Дополнительная

1. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с. www.twirpx.com/file/231383/
2. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. / Под ред. д-ра физ.-мат. наук А.М.Ельяшевича. Л.: Химия, 1990. 432 с.
3. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1988. 391 с.
4. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров: Учеб. пособие для педвузов. М.: Высш. шк., 1988. 151 с.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985. 224 с.
6. Полимеры - химия и жизнь: Краткий путеводитель по миру полимерных материалов /Н.Д.Негодяев, В.В.Глухих, А.И.Матерн. Екатеринбург: УГТУ, 1996. 162 с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. .Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. 304 с.
8. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: Учеб. пособие для химико-технолог. вузов. М.: Высш. шк., 1986. 495 с.
10. Леонович А.А., Оболенская А.В. Основы химии и физики полимеров: Учеб. пособие. Л.: ЛТА, 1988. 84 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

1. Выдрина Т.С. Химия и физика полимеров. Методические указания для выполнения лабораторного практикума по дисциплине «*Химия и физика полимеров*» студентами очной, заочной и ускоренной заочной (3.5 года) форм обучения по специальности 250600 «Технология переработки пластмасс и эластомеров», специализации 2506.01 «Технология изделий из пластических масс и композиционных материалов». Екатеринбург: УГЛТУ, 2002. 32 с.
2. Выдрина Т.С. Химия и физика полимеров. Методические указания и контрольные вопросы по дисциплине «*Химия и физика полимеров*» для самостоятельной работы студентов заочной формы обучения по специальности 250600 «Технология переработки пластмасс и эластомеров», специализации 2506.01 «Технология изделий из пластических масс и композиционных материалов». Екатеринбург: УГЛТА, 1998. 32 с.
3. Выдрина Т.С. Старение и стабилизация полимеров. Методические указания для выполнения лабораторного практикума студентами очной и заочной форм обучения по спец. 2506.00. Екатеринбург: УГЛТУ, 2003 г.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

1. СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

1.1. Тема «*Введение и основные понятия в химии и физике ВМС*»

Введение. Задачи науки «Химия и физика ВМС», краткая история развития науки. Распространение полимеров в «живой» и «неживой» природе. Современное состояние производства полимеров и полимерных материалов в мире и в странах СНГ. Структура потребления полимеров и полимерных материалов. Комплекс отличительных свойств полимеров, обеспечивающих их широкое использование различными отраслями народного хозяйства.

Основные термины и определения в химии и физике полимеров. ВМС, полимер, составное звено, составное повторяющееся звено (СПЗ), способы присоединения звеньев. Олигомер, существенные отличия олигомеров от полимеров. Мономер, мономерное звено (МЗ). Классы низкомолекулярных соединений и их отдельные представители, способные образовывать полимеры. Полимеризация, макромолекула, полимераналоги, полимергомологи. Степень полимеризации макромолекулы и средняя степень полимеризации полимера.

Классификация и номенклатура полимеров. Рациональная, тривиальная и систематическая номенклатуры полимеров, формирование названий полимеров по каждой из них. Систематическая номенклатура как наиболее информативная и принципы формирования названий полимеров по данной номенклатуре. Фундаментальная классификация полимеров по химическому строению и виды классификаций по отдельным признакам (по происхождению, по отношению к нагреванию, по полярности, по конфигурации и др.).

1.2. Тема «*Методы получения полимеров*»

Общие сведения о методах и основных закономерностях цепной полимеризации и поликонденсации. Стадии и мономеры для цепной полимеризации. Термодинамические, кинетические и стерические факторы, влияющие на способность и механизм цепной полимеризации. Склонность наиболее распространенных мономеров к определенному виду полимеризации.

1.2.1. Тема «*Радикальная полимеризация*»

Энергия активации, способы инициирования, стадии радикальной полимеризации (РП) и возможные реакции радикалов. Основные типы инициаторов РП (пероксиды, гидропероксиды, ацилпероксиды, азосоединения, окислительно-восстановительные системы); причины, условия и механизм распада.

Особенности реакции инициирования. Энергии активации, скорость, эффективность и лимитирующая стадия инициирования. Механизм инициирования при химическом, фотохимическом, термическом и радиационном способах инициирования.

Основные закономерности процесса роста цепи. Энергия активации, тепловые эффекты, скорость стадии роста; влияние активности мономеров и радикалов на скорость процесса и структуру образующегося полимера.

Обрыв цепи при РП. Варианты, энергия активации, скорость стадии обрыва цепи. Влияние диффузионного фактора на скорость обрыва, явление гель-эффекта на поздних стадиях полимеризации. Особенности, условия и скорости протекания процессов передачи цепи на растворитель, мономер, инициатор, регулятор и полимер. Механизм реакций, протекающих при РП.

Кинетика отдельных стадий и всего процесса РП. Кинетическая длина цепи и ее взаимосвязь со средней степенью полимеризации. Ингибирование РП. Типы и конкретные представители ингибиторов, механизм и эффект их действия. Влияние внешних факторов на скорость и молекулярную массу полимеров при РП (температура, концентрация мономера, инициатора, давления).

1.2.2. Тема «*Ионная полимеризация*»

Основные закономерности и отличия ионной полимеризации (ИП) от радикальной. Виды ионных пар, возникающих при ИП.

Катионная полимеризация. Сущность, катализаторы и сокатализаторы катионной полимеризации (КП), энергия активации, мономеры и их активность при КП. *Катионная полимеризация алкенов.* Механизм и кинетика КП алкенов. Влияние факторов на скорость и молекулярную массу полимеров при катионной полимеризации.

Катионная полимеризация гетероциклов. Гетероциклические мономеры, их склонность к полимеризации по катионному и анионному механизмам. Термодинамические условия КП гетероциклов.

Анионная полимеризация (АП). Сущность, катализаторы, мономеры, ряд их активности, энергия активации и ионные пары при АП. Варианты инициирования и обрыва цепи при АП. Механизм и степень полимеризации при классической АП малополярных мономеров в полярных средах с присоединением аниона к мономеру. АП, протекающая с переносом электрона на мономер (на натрий-нафталиновом комплексе). АП, протекающая с присоединением молекулы катализатора к мономеру (на алкилах щелочных металлов). Условия образования «живущих» полимеров. Стереорегулярные полимеры и возможности регулирования структуры полимеров при АП.

Ионно-координационная полимеризация (ИКП). Сущность, энергия активации, мономеры, гомогенные и гетерогенные катализаторы ИКП. Монометаллический (гомогенный) и биметаллический (гетерогенный)

механизмы ИКП, обрыв цепи, скорость и степень полимеризации при различных механизмах ИКП. Стереоспецифические свойства ИКП.

1.2.3. Тема «*Сополимеризация*»

Сущность и достоинства сополимеризации. Механизм, кинетика сополимеризации двух сомономеров. Принцип подбора мономеров для сополимеризации. Константы сополимеризации и метод их определения по Майо и Льюису. Влияние констант сополимеризации на состав сополимеров. Варианты обрыва и общая скорость сополимеризации. Разновидности сополимеризации в зависимости от значений констант сополимеризации: идеальная, чередующаяся, блочная. Конкретные примеры получения и свойства промышленных сополимеров.

1.2.4. Тема «*Ступенчатые методы синтеза*»

Поликонденсация. Сущность и отличия поликонденсации (ПК) от цепной полимеризации. Понятие реакционных центров, функциональности мономеров. Основные реакции, лежащие в основе получения полимеров методом поликонденсации. Гомо- и гетерополиконденсация. Обратимая и необратимая ПК, кинетические и термодинамические характеристики обратимых и необратимых процессов ($K_{\text{равн}}$, E_a , ΔH , k_p). Уравнение Карозерса, влияние глубины завершенности процесса и количества выделяющегося низкомолекулярного вещества на степень полимеризации при ПК. Кинетика ПК. Стехиометрический разбаланс и его влияние на степень полимеризации при ПК. Сопутствующие процессы при ПК: циклизация и химическая деструкция. Условия и примеры побочных процессов. Трехмерная поликонденсация. Условия протекания и примеры трехмерной ПК. Предельная глубина завершенности процесса. Точка гелеобразования, отверждение полимеров при трехмерной ПК.

Ступенчатая полимеризация. Отличительные особенности ступенчатой (миграционной) полимеризации. Получение полиуретанов по механизму ступенчатой полимеризации.

1.3. Тема «*Технические способы проведения полимеризации и поликонденсации*»

Полимеризация в блоке (в массе), в растворе, в эмульсии, в суспензии, в газовой и твердой фазе. Поликонденсация в расплаве, в растворе, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе. Сравнительная оценка всех технических способов получения полимеров.

1.4. Тема «*Химические реакции полимеров*»

Общая характеристика, особенности и классификация химических реакций полимеров.

Полимераналогичные превращения. Влияние полимерных эффектов на скорость реакций и состав получаемых полимеров. Практическое применение реакций полимераналогичных превращений.

Внутримолекулярные реакции, протекающие с изменением структуры скелета цепи без изменения степени полимеризации.

Реакции сшивания макромолекул. Сшивание за счет собственных функциональных групп полимеров. Реакции сшивания с участием молекул отвердителя. Компоненты отверждающих систем и их роль. Химизм реакций отверждения и вулканизации.

Реакции, протекающие с уменьшением молекулярной массы полимеров. Химическая и физическая деструкция. Понятие «старение» полимеров и основные факторы, вызывающие старение. Количественные показатели старения полимеров.

Старение в результате окисления полимеров. "Слабые" связи в полимерах. Цепной характер, стадии и химизм окислительного старения. Конечные продукты окислительной деструкции. Стойкие и нестойкие к окислению полимеры. Антиоксиданты 1-й и 2-й группы, их основные представители. Синергетические смеси стабилизаторов.

Старение полимеров под действием повышенных температур. Термическая (термолиз) и термоокислительная деструкция. Влияние строения полимера на механизм и конечные продукты термодеструкции. Деполимеризация и деструкция «до осколков» макромолекул. Реакции отщепления боковых групп и газообразные продукты терморазложения различных полимеров.

Специфика термолиза поливинилхлорида (ПВХ). Факторы, ускоряющие термолиз ПВХ. Способы замедления термодеструкции. Виды и механизм действия термостабилизаторов.

Старение полимеров под действием ультрафиолетовых лучей и радиации. Энергия квантов УФ-лучей и ионизирующего излучения и ее действие на полимеры. Конечные продукты фотолиза полимеров в зависимости от их структуры. Полимеры, стойкие и нестойкие к фотолизу и радиолизу. Светостабилизаторы и антирады для защиты от УФ-лучей и ионизирующего излучения.

Старение полимеров под влиянием механических напряжений. Механохимические превращения, протекающие в полимерах под действием механических нагрузок: механокрекинг, механосшивание, механотечение, механоактивация и др. процессы. Изменение молекулярной массы полимеров при механокрекинге. Вещества, снижающие перенапряжения в полимерах и механизм их действия.

2. МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Лабораторная работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ

Реактивы.

Винилацетат - 30 г (плотность 0,932 г/см³);
Этилацетат - 20 г (плотность 0,902 г/см³);
Пероксид лаурила - 0,08- 0,10 г.
Спирт этиловый - по расчету (плотность 0,789 г/см³)

Приборы и оборудование.

Трехгорлая колба емкостью 250 - 500 см³, снабженная термометром (от 0 до 100⁰С), обратным холодильником, моторчиком и мешалкой с герметичным затвором; контактный термометр в комплекте с термореле; водяная баня; электроплитка; рефрактометр; лабораторный трансформатор; мерный цилиндр вместимостью 100 см³; весы аналитические и технические.

Порядок выполнения работы.

Требуемые количества пероксида лаурила взвешивают на аналитических весах и засыпают в трехгорлую колбу через боковое горлышко. Затем мерным цилиндром отмеряют рассчитанные объемы винилацетата и этилацетата и заливают в колбу. В одно боковое горло колбы вставляют термометр, к другому подсоединяют обратный холодильник, куда подают воду для охлаждения реакционных паров.

Включают мешалку, оборудованную глицериновым затвором и установленную на центральном горлышке колбы. Число оборотов мешалки регулируют с помощью лабораторного трансформатора. На электроплитку устанавливают водяную баню и нагревают ее до температуры 75 ⁰С. Постоянство температуры реакции обеспечивается контактным термометром в комплекте с термореле.

Реакцию полимеризации ведут при температуре ~ 75 ⁰С в течение 1-2 ч до получения сиропообразного раствора. Контроль за ходом реакции осуществляют по нарастанию вязкости и по увеличению коэффициента рефракции раствора.

Первый раз коэффициент рефракции измеряют сразу после загрузки и перемешивания компонентов, в дальнейшем – через каждые 5-15 мин от начала опыта. Синтез поливинилацетата заканчивают, когда коэффициент рефракции достигнет величины **1,43**.

Колбу с продуктом охлаждают до 25 - 30⁰С и взвешивают с подставкой и пробками на технических весах. Полученный раствор полимера

выгружают в специальную емкость, после чего колбу тщательно моют, сушат и взвешивают с пробками и подставкой. По разнице масс пустой колбы и колбы с продуктом определяют выход раствора полимера.

По результатам измерений строят график зависимости коэффициента рефракции от времени реакции.

Синтезированный поливинилацетат предназначен для дальнейшей химической модификации его в поливиниловый спирт. С этой целью готовят раствор поливинилацетата в этиловом спирте (100 г) с концентрацией 30%. Недостающее количество растворителя (этанола) для приготовления указанного раствора рассчитывают, используя данные о величине выхода раствора поливинилацетата.

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета необходимо оформить заранее; в ней ответить на все пункты задания, которые указаны во *Введении*.

2. В отчете привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.

3. Описать химизм стадий процесса радикальной полимеризации.

4. Привести чертеж лабораторной установки.

5. Отразить основные свойства и области применения поливинилацетата.

6. Построить график зависимости коэффициента рефракции от времени реакции, определить выход полимера.

7. Сделать выводы по полученным результатам работы.

Лабораторная работа № 2

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АНАЛИЗ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА

Реактивы.

Стирол перегнанный - 0,1 моль ($11,5 \text{ см}^3$, плотность $0,909 \text{ г / см}^3$)

Метакриловая кислота перегнанная - 0,05 моль ($4,2 \text{ см}^3$, плотность $1,015 \text{ см}^3/\text{г}$)

Динитрил азобисизомасляной кислоты) - 0,0735 г

Диоксан или диметилформамид - 50 см^3

Петролейный эфир - 100 см^3

Раствор гидроксида калия спиртовой, 0,1 н.

Раствор фенолфталеина спиртовой (индикатор)

Приборы и оборудование.

Пробирки с пришлифованными пробками на $15\text{-}20 \text{ см}^3$ (2 шт.); термостат на 70°C или глицериновая баня с контактным термометром и термореле; бюкс на 50 см^3 ; стаканы химические на 100 см^3 (2 шт.); чашки Петри (2 шт.); колбы конические на 100 или 250 см^3 ; воронка (1 шт.); стеклянные палочки (2 шт.); весы аналитические; шпатель, часовое стекло; пипетки на 20 см^3 ; мерные цилиндры; бюретки на 25 см^3 .

Порядок выполнения работы.

На аналитических весах в бюксе взвешивают инициатор в количестве 0,5% от суммы масс мономеров (0,0735 г). Затем к инициатору приливают стирол (0,1 моль) и метакриловую кислоту (0,05 моль) в мольном соотношении СТ : МАК = 2 : 1. Закрывают бюкс и встряхивают содержимое до полного растворения инициатора в смеси мономеров.

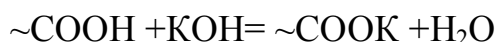
После растворения инициатора и тщательного перемешивания смеси содержимое бюкса разливают поровну в две пробирки. Пробирки закрывают пробками и помещают в глицериновую баню, нагретую до 60 - 70⁰С.

Сополимеризацию мономеров ведут до достижения сиропообразного состояния реакционной смеси в пробирках и замеряют время, пошедшее на сополимеризацию. Пробирки вынимают из бани и открывают. Содержимое пробирок при перемешивании стеклянными палочками медленно выливают в стаканы с осадителем, в которых полученный сополимер выделяется в виде вязкой, загустевающей и затвердевающей массы. В качестве осадителя используют петролейный эфир. Осадок полимера отделяют от жидкости методом декантации и еще раз тщательно промывают чистым осадителем. Затем осадок выгружают на предварительно взвешенную чашку Петри и подсушивают, промокая его фильтровальной бумагой. Взвешивают и определяют общий выход сополимера.

От подсушенного сополимера отбирают навеску для определения его состава. Содержание в сополимере звеньев метакриловой кислоты и стирола находят по количеству выявленных в сополимере карбоксильных групп.

Определение содержания карбоксильных групп в сополимере

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп звеньев метакриловой кислоты со щелочью:



Конические колбы для титрования предварительно взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г. В эти колбы отбирают и взвешивают на аналитических весах навески исследуемого сополимера массой $\sim 0,1 - 0,2$ г. К навескам приливают 20 см³ растворителя и перемешивают содержимое до полного растворения сополимера. В качестве растворителя для сополимера применяют диоксан или диметилформамид. Во избежание выпадения осадка при титровании щелочь должна быть в виде спиртового раствора.

Затем в колбы добавляют несколько капель фенолфталеина и оттитровывают содержимое 0,1 н спиртовым раствором КОН до появления розовой окраски. *Параллельно ставят контрольный опыт* (без навески) для определения фонового содержания кислотных групп в используемом растворителе.

По количеству щелочи, пошедшей на титрование, определяют содержание карбоксильных групп $[\sim \text{COOH}]$ в *массовых* % в исследуемом сополимере по следующей формуле:

$$[\text{COOH}] = \frac{(V_P - V_K) K \cdot 0,0045 \cdot 100}{m},$$

где V_P и V_K - объемы 0,1н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской сополимера и контрольной пробы, см^3 ;

K - поправочный коэффициент 0,1н спиртового раствора КОН;

0,0045 – количество $\sim \text{COOH}$ -групп, соответствующее 1 см^3 точно 0,1н раствора КОН, г/см^3 ;

m - навеска сополимера, взятая на титрование, г.

За конечный результат принимают среднее арифметическое значение анализа двух проб.

Обработка результатов.

Содержание *звеньев* метакриловой кислоты в сополимере $[\text{МАК}_{\text{масс}}]$ в % (*массовых*) определяется путем перерасчета по найденному содержанию карбоксильных групп по формуле

$$[\text{МАК}_{\text{масс}}] = \frac{[\text{COOH}] M_{\text{МАК}}}{M_{\text{COOH}}},$$

где $M_{\text{МАК}}$ - масса звена метакриловой кислоты, г/моль ;

M_{COOH} - масса карбоксильной группы COOH , г/моль ;

$[\text{COOH}]$ - найденное выше содержание карбоксильных групп в сополимере, %.

Содержание *звеньев* стирола в сополимере $[\text{СТ}_{\text{масс}}]$ в % (*массовых*) будет равно:

$$[\text{СТ}_{\text{масс}}] = 100 - [\text{МАК}_{\text{масс}}].$$

Состав сополимера в *мольных долях* проводят по формулам

$$[\text{МАК}_{\text{мол}}] = \frac{\frac{[\text{МАК}_{\text{масс}}]}{M_{\text{МАК}}}}{\frac{[\text{МАК}_{\text{масс}}]}{M_{\text{МАК}}} + \frac{[\text{СТ}_{\text{масс}}]}{M_{\text{СТ}}}};$$

$$[CT_{\text{мол}}] = 1 - [MAK_{\text{мол}}].$$

По содержанию звеньев стирола $[CT_{\text{мол}}]$ и метакриловой кислоты $[MAK_{\text{мол}}]$, выраженному в *мольных долях*, находят *мольное соотношение этих мономеров в сополимере*: $[CT_{\text{мол}}] : [MAK_{\text{мол}}]$.

Полученное соотношение сравнивают с мольным соотношением мономеров в исходной смеси и делают выводы об активности мономеров в реакции сополимеризации.

Разделив мольную долю соответствующего мономера в сополимере на время τ от начала процесса сополимеризации до момента сиропообразования (загустевания смеси), рассчитывают скорость сополимеризации по каждому из мономеров.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты контроля процесса сополимеризации

№ п/п	Соотношение <i>стирол: МАК</i> в исходной смеси	Время сополимеризации	Выход сополимера		Содержание COOH-групп в сополимере	Содержание звеньев МАК в сополимере		Содержание звеньев СТ в сополимере		Соотношение <i>стирол: МАК</i> в сополимере	Скорость сополимеризации, мольные доли/мин по звеньям	
			г	%	%	мас. %	мольные доли	мас. %	мольные доли		МАК	СТ
	моль : моль	мин								моль : моль		

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, осветив в ней ответы на задания, которые указаны во *Введении*.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм стадий радикальной сополимеризации стирола и метакриловой кислоты.

4. Отразить основные свойства и области применения сополимеров стирола.

5. Изобразить установку для сополимеризации.

6. Сопоставить соотношение мономеров в исходной смеси с соотношением звеньев в сополимере и сделать выводы об активности участвовавших мономеров в сополимеризации. Сравнить полученные результаты с литературными данными о значениях констант сополимеризации стирола и метакриловой кислоты.

Лабораторная работа № 3

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Реактивы.

Фталевый ангидрид - 0,1 моль (14,8 г)

Этиленгликоль - 0,1 моль (6,4 г, плотность 1,113 г/см³)

Раствор гидроксида калия спиртовой, 0,1 н.

Раствор фенолфталеина спиртовой (индикатор)

Спиртобензольная смесь (1:1) - 100 см³

Приборы и оборудование.

Фарфоровый стакан емкостью 200–250 см³; стеклянная воронка или кусочек кальки; термометр ртутный от 0 до 300⁰С; электроплитка с песчаной или воздушной баней; колбы конические для титрования на 100 см³; контактный термометр (до 300⁰С) в комплекте с термореле; бюретки на 25 см³, весы технические и аналитические.

Порядок выполнения работы.

Операции выполняют в такой последовательности: 1) проводят поликонденсацию фталевого ангидрида и этиленгликоля; 2) в процессе поликонденсации определяют кислотные числа и рассчитывают молекулярную массу образующегося полимера; 3) строят зависимость молекулярной массы полиэфира от продолжительности поликонденсации.

В предварительно взвешенном фарфоровом стакане взвешивают на технических весах 6,4 г этиленгликоля. В фарфоровой чашке взвешивают 14,8 г фталевого ангидрида и высыпают его в стакан с этиленгликолем. Перемешивают содержимое стакана и плотно закрывают кусочком кальки, закрепленной на стакане с помощью резинки. Устанавливают фарфоровый стакан со смесью мономеров на песчаную баню. Через отверстие в кальке опускают в стакан термометр для измерения температуры смеси в ходе реакции и закрепляют его на штативе. Включают электроплитку и нагревают смесь до температуры 130⁰С, в результате чего исходная смесь превращается в однородный клейкий сироп. После достижения температуры 130⁰С

отбирают первую пробу для титрования, определения кислотного числа и расчета молекулярной массы продукта в самом начале процесса поликонденсации. (Методики определения приведены ниже.)

Затем температуру реакционной смеси поднимают до 180°C и выше и выдерживают при повышенной температуре в течение 2-3 часов. Сиропообразная масса при этом постепенно превращается в вязкую смолу, которая затвердевает при охлаждении.

После нагрева реакционной смеси до 180°C проводят выдержку в течение 1 часа и отбирают вторую пробу для титрования и расчета кислотного числа (К.Ч.) и молекулярной массы образующегося полимера. Третью пробу на титрование отбирают через час после второй.

В ходе процесса наблюдается специфический эффект – возгонка фталевого ангидрида при нагревании. В результате возгонки фталевый ангидрид вновь кристаллизуется на прохладных стенках стакана и поверхности кальки. Чтобы избежать потерь ангидрида, нужно периодически счищать и тщательно перемешивать его с реакционной смесью. Окончательно процесс заканчивают тогда, когда кислотное число перестает сильно изменяться с течением времени.

По величине кислотного числа рассчитывают молекулярную массу и степень полимеризации \bar{n} полиэфира и строят график зависимости его молекулярной массы от времени поликонденсации. Полученные данные заносят в табл. 2.

Таблица 2

Данные контроля процесса поликонденсации
фталевого ангидрида и этиленгликоля

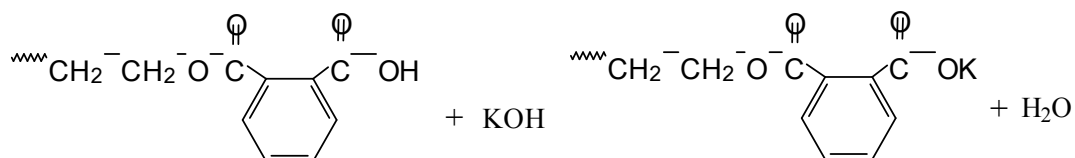
№ п/п	Время от начала опыта, ч	Навеска полимера, г	Объем 0,1н КОН, пошедшего на титрование, см ³	Кислотное число	Молекулярная масса, \bar{M}_n , г/моль	Степень полимеризации, \bar{n}

Определение кислотного числа и молекулярной массы полиэфира

Кислотное число отражает концентрацию карбоксильных групп, содержащихся в 1 г полимера, и определяется по количеству мг КОН, необходимого для нейтрализации этих карбоксильных групп.

В данной работе в ходе поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля образуется продукт, в концевых орто-фталатных звеньях которого сохраняются карбоксильные группы, не вступившие в реакцию полиэтерификации. С увеличением продолжительности реакции концентрация данных кислотных групп снижается.

Определение кислотного числа основано на взаимодействии этих групп со щелочью:



В конические колбы емкостью 100 см³, предварительно взвешенные на аналитических весах, отбирают навески реакционной смеси массой 0,2-0,3 г, которые взвешивают с точностью до 0,0002 г. Время взятия навесок указано выше. К навескам приливают по 20 см³ спиртотолуольной смеси (1:1) для растворения. После полного растворения к пробам добавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют содержимое колб 0,1н спиртовым раствором КОН до появления розовой окраски. *Параллельно проводят контрольный (холостой) опыт* (без навески) для определения содержания фоновых кислотных групп в используемом растворителе – спиртотолуольной смеси. Кислотное число (К.Ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{К.Ч.} = \frac{(V_p - V_k) T 1000}{m},$$

где V_p и V_k – объемы 0,1н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см³;

T – титр 0,1 н раствора КОН, г/ см³;

m – навеска полимера, г.

Число 1000 в формуле служит для выражения концентрации раствора КОН в мг на 1 г полимера.

Титр (T_{KOH}) 0,1н раствора КОН вычисляют по формуле

$$T_{\text{KOH}} = \frac{\text{г-экв KOH} \cdot K \cdot N_{\text{KOH}}}{1000},$$

где г-экв KOH - масса грамм-эквивалента гидроксида калия (56,1), г/моль;

K - поправочный коэффициент концентрации щелочи для приведения ее к точно 0,1 н раствору;

N_{KOH} - нормальность щелочи, моль/л.

За конечный результат принимают среднее арифметическое значение кислотных чисел, полученных анализом двух параллельных проб.

По величине кислотного числа определяют среднюю молекулярную массу полимера \overline{M}_n из соотношения

$$\overline{M}_n = \frac{56,1 \cdot 1000}{\text{К.Ч.}},$$

где 56,1 – молекулярная масса KOH, г/моль.

Зная молекулярную массу \overline{M}_n и массу повторяющегося составного звена $M_{\text{СПЗ}}$, находят среднюю степень полимеризации \overline{n} полиэфира:

$$\overline{n} = \frac{\overline{M}_n}{M_{\text{СПЗ}}}.$$

После определения молекулярной массы полиэфира, достигаемой при разной продолжительности процесса, строят зависимость ее значений от времени поликонденсации.

Требования к отчету.

1. В предварительно оформленной заготовке отчета дать ответы на вопросы, указанные во *Введении*.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать постадийный химизм поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля.
4. Отразить основные свойства и области применения сложных полиэфиров на основе фталевых кислот и гликолей.
5. Построить графическую зависимость молекулярной массы полиэфира от времени поликонденсации и сделать окончательные выводы о характере поликонденсации.

Лабораторная работа № 4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ЩЕЛОЧНЫМ ГИДРОЛИЗОМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Реактивы.

Раствор поливинилацетата (ПВА) в этиловом спирте (30 %-ный) -30 г;

Раствор щелочи в этиловом спирте

(11,25 г KOH или 9 г NaOH в 100 см³ спирта - 60 см³;

Раствор фенолфталеина спиртовый (индикатор)

Ацетон - 500 см³.

Приборы и оборудование.

Трехгорлая колба емкостью 250 или 500 см³, снабженная мешалкой с герметичным затвором; капельная воронка объемом 150-200 см³; лабораторный трансформатор; мерный цилиндр вместимостью 100 см³; колба Бунзена с воронкой Бюхнера; весы технические и аналитические; шкаф сушильный; чашки Петри, водоструйный или вакуумный насос.

Порядок выполнения работы.

В трехгорлую колбу емкостью 250 (500) см³, снабженную мешалкой с герметичным затвором и капельной воронкой, заливают 60 см³ спиртового раствора щелочи. В капельную воронку помещают 30 г 30%-ного спиртового раствора поливинилацетата (ПВА). Включают мешалку и при комнатной температуре добавляют по каплям раствор поливинилацетата к раствору щелочи. Настраивают скорость прикапывания раствора ПВА на уровне 4-5 капель в минуту.

В ходе протекания реакции гидролиза боковых ацетатных групп молекул ПВА исходный бесцветный раствор ПВА превращается в колбе в осадок поливинилового спирта желтовато-коричневого цвета. Продолжительность реакции – 2-3 ч.

По окончании процесса гидролиза осадок поливинилового спирта (ПВС) отфильтровывают на воронке Бюхнера, несколько раз промывают ацетоном до нейтральной реакции по индикатору и сушат до постоянной массы на предварительно взвешенной чашке Петри в сушильном шкафу или на воздухе при комнатной температуре в течение недели. Высушенный поливиниловый спирт (ПВС) взвешивают и определяют выход продукта.

По величине выхода продукта судят о степени конверсии ацетатных групп в спиртовые.

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны во *Введении*.
2. Изобразить схему установки.
3. Привести химизм реакции щелочного гидролиза поливинилацетата и расчет теоретического выхода ПВС.
4. Указать свойства и области применения поливинилового спирта.
5. Выполнить требуемые расчеты, определить выход продукта и сделать выводы по результатам работы.

Лабораторная работа № 5

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Исходные материалы и реактивы.

Полиметилметакрилат (стружка, порошок, крошка) - 50 г ;

Спирт этиловый - 50 см³;

Универсальная индикаторная бумага

Приборы и оборудование.

Колба Вюрца емкостью 1000 см³; прямой холодильник (холодильник Либиха); термометр со шкалой делений от 0 до 300 °С; дефлегматор; алонж; баня воздушная; электроплитка; весы технические и аналитические; рефрактометр.

Порядок выполнения работы.

В колбу Вюрца загружают 10-20 г измельченного полиметилметакрилата (ПММА) и колбу устанавливают на воздушную баню над электроплиткой. К колбе присоединяют прямой холодильник, алонж и приемную коническую колбу для сбора продукта термодеструкции (деполимера). В горло колбы Вюрца вставляют термометр и постепенно нагревают содержимое колбы на воздушной бане. При температуре 160-300°С протекает термическая деструкция (деполимеризация) полиметилметакрилата и образуется жидкий мономер-сырец, окрашенный продуктами термоокисления. Мономер-сырец конденсируется на стенках холодильника и стекает в приемник.

Обычно отгонка деполимера начинается при более низких температурах, что объясняется присутствием остаточных количеств мономера и примесей в полимере. В процессе деполимеризации температура в парах колеблется в пределах 160-240°С в зависимости от интенсивности нагревания и чистоты исходного полиметилметакрилата. Чистота исходного полимера влияет также на окраску мономера-сырца.

Нагревание прекращают, когда закончится интенсивная отгонка мономера-сырца, а на дне колбы Вюрца (в кубе) останется небольшое количество неразложившегося полимера. Приемную колбу с деполимером взвешивают и рассчитывают выход мономера-сырца. У мономера-сырца определяют коэффициент рефракции и pH, сравнивают полученные данные с литературными для чистого метилметакрилата и делают вывод о природе и чистоте полученного продукта перегонки.

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны во Введении.
2. Изобразить схему установки деполимеризации ПММА.
3. Привести химизм реакции термической деполимеризации ПММА.
4. Определить коэффициент рефракции, pH и выход мономера - сырца.
5. Указать основные свойства и области применения ПММА.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

1. СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

1.1. Тема «*Структура полимеров*»

Структура отдельных макромолекул и надмолекулярная структура полимеров. Характеристики структуры отдельных макромолекул: химическая природа, конфигурация, конформация, структурная и стереоизомерия, молекулярная масса и полидисперсность полимеров.

Химическая природа полимеров как основа формирования структуры макромолекул. Органические, неорганические и элементоорганические полимеры, их классы, конкретные представители и специфические свойства.

Конфигурация звена, присоединения звеньев и цепи у насыщенных и ненасыщенных полимеров; схематическое изображение (топологическая структура) конфигураций. Влияние конфигурации на свойства полимеров. Важнейшие характеристики конфигурации линейных, разветвленных и сетчатых полимеров.

Конформация и гибкость макромолекул. Причины гибкости и смены конформаций, виды конформаций на уровне звена, присоединения звеньев и цепи. Термодинамическая и кинетическая гибкость молекул. Оценка термодинамической гибкости по сегменту Куна А. Факторы, влияющие на термодинамическую гибкость полимеров. Классы термодинамически гибких полимеров. Факторы, влияющие на кинетическую гибкость полимеров, количественная оценка кинетической гибкости по температурам стеклования T_g полимеров. Основные классы кинетически гибких полимеров.

Усредненная молекулярная масса и полидисперсность полимеров как следствие процессов, протекающих при синтезе, переработке и эксплуатации полимеров. Среднечисловая, среднемассовая, средневзвешенная и др. виды молекулярной массы полимеров. Способы оценки полидисперсности полимеров. Влияние молекулярной массы и полидисперсности на комплекс эксплуатационных свойств полимеров.

1.2. Тема «*Межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярная структура полимеров*»

Понятие внутри- и межмолекулярного взаимодействия в полимерах. Природа, виды и результат действия сил межмолекулярного взаимодействия. Понятия когезии, адгезии и аутогезии. Количественная оценка интенсивности межмолекулярного взаимодействия по энергии когезии, плотности энергии когезии (ПЭК) и параметру растворимости δ_r . Ассоциаты макромолекул, их переплетение и флуктуирующая физическая сетка как результат межмолекулярного взаимодействия в полимерах.

Признаки и различия агрегатного и фазового состояний полимеров. Два агрегатных и два фазовых состояния полимеров. Разновидности надмолекулярной структуры аморфных, кристаллических и сетчатых полимеров. Влияние внешних и внутренних факторов на тип надмолекулярной структуры полимеров. Степень кристалличности полимеров и влияние вида надмолекулярных структур на эксплуатационные свойства полимеров.

1.3. Тема «*Физические состояния полимеров*»

Специфика поведения полимеров при нагревании и под действием внешних нагрузок. Физические состояния аморфных полимеров. Упругая деформация «полимерных стекол», равновесная высокоэластическая деформация эластомеров и вязкое течение расплавов полимеров. Термомеханический метод изучения переходов полимеров из одного физического состояния в другое и термомеханические кривые полимеров.

Интервал высокоэластичности. Релаксационный характер физических состояний. Температуры физических переходов и факторы, влияющие на переход из одного физического состояния в другое. Температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ и условия хрупкого разрушения полимеров. Физические состояния кристаллических полимеров; характер процессов, протекающих при температуре плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллических полимеров. Физические состояния сетчатых полимеров. Практическое значение температур физических переходов и температуры хрупкости полимеров при выборе условий эксплуатации пластмасс, волокон и эластомеров.

1.4. Тема «*Растворы полимеров*»

Специфические особенности растворов полимеров. Признаки и свойства истинных растворов полимеров и коллоидных систем. Механизм растворения полимеров. Набухание как специфическая стадия растворения полимеров. Последствия набухания: *увеличение объема и массы полимера, развитие осмотического давления, искажение формы, снижение прочности и растрескивание полимера*. Разновидности набухания: *межструктурное и внутрискруктурное, ограниченное и неограниченное*. Количественные характеристики набухания. Термодинамические условия самопроизвольного растворения полимеров. Зависимости вязкости концентрированных и разбавленных растворов полимеров от их концентрации. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров.

2. МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ РЕЗИНЫ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ

Реактивы и материалы.

Бензин - 100 см³ (растворитель с плотностью $\rho = 0.7$ г/см³)
Образцы резины (вулканизата) разной степени вулканизации массой m_0 , не более 1 г.

Приборы и оборудование.

Прибор Догадкина, представляющий собой U-образную стеклянную трубку, отградуированную с точностью до 0,01 см³. Прибор имеет краник в верхней части левого колена и стеклянный шарик-резервуар на правом колене с герметичной пробкой, которая снабжена крючком для закрепления образца вулканизата; весы аналитические, груша резиновая, пипетка, секундомер или часы.

Порядок выполнения работы.

У прибора Догадкина открывают краник и заливают растворитель (бензин), в котором будет проводиться набухание вулканизата.

Набухание – это процесс проникновения молекул низкомолекулярной жидкости в образец полимера (т.е. в среду молекул высокомолекулярного соединения), который приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, раздвижению сегментов, а затем и целых цепей макромолекул, что сопровождается увеличением объема и массы образца полимера.

Бензин заливается пипеткой до верхнего деления шкалы отградуированного правого колена прибора Догадкина (до нулевой отметки).

Образец резины взвешивается на аналитических весах (исходная масса m_0) и подвешивается на крючок пробки прибора. Шарик-резервуар прибора закрывается пробкой так, чтобы его содержимое сообщалось с атмосферой (для этого отверстие в пробке необходимо совместить с отверстием горлышка шарика-резервуара).

Затем открывают краник левого колена прибора и через шланг, надетый на это колено, резиновой грушей осторожно вдувается воздух в таком количестве, чтобы поднимающийся по U-образной стеклянной трубке столбик бензина заполнил шарик-резервуар и полностью покрыл подвешенный на крючок образец резины. После этого закрывают краник, а также поворотом пробки смещают отверстия пробки и горлышка, тем самым разобщая прибор с атмосферой. В этот момент засекается время и начинается отсчет общего времени набухания образца.

Через 5 мин от начала набухания поворотом пробки совмещают отверстие пробки и резервуара и очень медленно открывают краник (*сообщают прибор с атмосферой*). Растворитель опускается из шарика-резервуара в колена прибора, достигая некоторого деления ниже нулевой отметки. По шкале прибора замеряется объем растворителя, поглощенного образцом резины в первые 5 мин.

Затем еще несколько раз производится заполнение резервуара до полного погружения образца, выдержка его под слоем бензина и измерение поглощенного объема растворителя.

Продолжительность второй и последующих выдержек должна равняться 10, 15, 20, 30 мин, чтобы суммарное (кумулятивное) время набухания образца составляло соответственно 5, 15, 30, 50, 80, 110, ... мин. Измерения заканчивают тогда, когда прекращается поглощение бензина образцом и достигается 2-3 неизменных результата.

Объем поглощенной жидкости (V , см³) после каждой выдержки находят по формуле

$$V = 2 h,$$

где h – количество поглощенного растворителя по показаниям отградуированного правого колена прибора, см³;

2 – число колен в приборе Догадкина.

По полученным результатам рассчитывают степень набухания (α , мас. %) вулканизата по уравнению

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\% = \frac{V\rho}{m_0} 100\%,$$

где m , m_0 – соответственно масса набухшего и исходного образцов резины, г;

V – объем поглощенного бензина, см³;

ρ – плотность растворителя (бензина), равная 0,7 г/см³.

Степень набухания показывает, на сколько по сравнению с исходной увеличивается масса образца резины в результате поглощения ею растворителя.

Результаты расчетов заносят в табл. 3.

Таблица 3

Степень набухания вулканизата

Время набухания, мин	5	15	30	50	80	110	140	170
Степень набухания α , мас. %								

По данным таблицы строится графическая зависимость степени набухания резины от времени ($\alpha = f(t)$) и делается вывод о характере набухания.

Определяют максимальный объем поглощенного растворителя V_{∞} в состоянии равновесия, достигнутый в конце опыта (*результат последнего замера*), и рассчитывают объемную долю полимера φ в набухшем образце по формуле

$$\varphi = \frac{m_0 / \rho}{m_0 / \rho + V_{\infty}},$$

где m_0 - масса образца исследуемой резины, г;

ρ - плотность резины, которую принимаем равной 0,91-0,97 г/см³ в зависимости от вида исследуемой резины;

V_{∞} - объем бензина, поглощенного в состоянии равновесия в конце опыта, см³.

На основании полученных данных вычисляют среднюю молекулярную массу отрезков цепей \bar{M}_C между соседними узлами химической сшивки в исследуемом образце резины, имеющей сетчатую структуру.

Средняя молекулярная масса отрезков цепей \bar{M}_C определяется по уравнению Флори на основании взаимосвязи между параметром сетки \bar{M}_C и объемной долей полимера в набухшем образце φ :

$$M_C = - \frac{\rho V_P (\varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi}{2})}{\ln(1 - \varphi) + \varphi + \chi \varphi^2},$$

где ρ - плотность резины, которую принимаем равной 0,91-0,97 г/см³;

φ - объемная доля полимера в набухшем образце;

V_P - парциальный мольный объем растворителя, см³ (парциальный мольный объем растворителя рассчитывается по молекулярной массе и плотности октана, допуская, что усредненная молекулярная масса смеси углеводородов в бензине приблизительно равна молекулярной массе октана);

χ - параметр взаимодействия полимера и растворителя (параметр Флори-Хаггинса), равный ~0,40 для системы «смесь углеводородов (бензин) - резина» на основе синтетического полибутадиенового каучука.

Рассчитав \bar{M}_C , определяют число составных звеньев n_C , заключенных в отрезках между узлами сшивки (*степень полимеризации отрезков между узлами сшивки*), допуская, что исследуемый образец резины получен вулканизацией полибутадиенового каучука.

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны во *Введении*.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты.

3. Отобразить основные свойства и области применения резин.
4. Привести чертеж прибора Догадкина.
5. Построить график зависимости $\alpha = f(t)$ (*кривую набухания*).
6. На основании кривой набухания и выявленных структурных параметров вулканизата ϕ , M_c , n_c дать характеристику процесса набухания и сделать выводы о густоте сшивки образца.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ

Реактивы и материалы: образцы полиэтилена в форме лопаточек по ГОСТ 11262-80 толщиной 1-3 мм.

Приборы и оборудование.

Разрывная машина типа ИР-5006-5, штангенциркуль или микрометр; линейка; термощкаф с диапазоном регулируемых температур 0 - 100 °С; термометры ртутные с диапазоном измерения температуры 0 - 100 °С.

Порядок выполнения работы.

Для испытаний на растяжение эластичных термопластов, какими являются полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид и др., необходимо применять лопаточки по ГОСТ 11262-80, форма которых изображена на рис. 1, а размеры приведены в табл. 4.

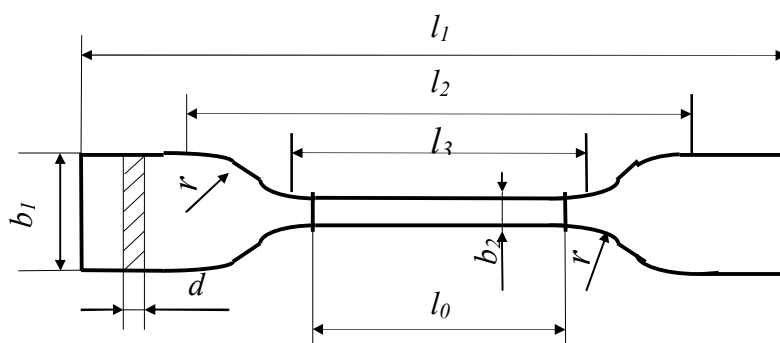


Рис. 1. Вид лопаточки из термопластов для испытаний на растяжение

Лопаточки вырубают с помощью штанцевого вырубного ножа и механического пресса. Максимально допустимая толщина лопаточек не должна превышать 3 мм. Расчетная длина l_0 , равная 25 мм, автоматически фиксируется специальными зажимами разрывной машины.

Для выполнения данной лабораторной работы необходимо не менее 6 лопаточек, вырубленных перпендикулярно оси ориентационной вытяжки полиэтилена. Образцы-лопаточки должны иметь ровную гладкую поверхность, без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов.

Все образцы испытывают на растяжение при скорости деформации (скорости движения подвижного зажима разрывной машины) - 50 или 100 мм/мин. Предел измерений по шкале усилия P разрывной машины от 0 до 500 Н.

Таблица 4

Размеры лопаточек по ГОСТ 11262-80

Параметр	Размер
Общая длина l_1 , мм, не менее	115
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце l_2 , мм	80 ± 5
Длина рабочей части l_3 , мм	33 ± 1
Расчетная длина l_0 , мм	25 ± 1
Ширина головки b_1 , мм	25 ± 1
Ширина рабочей части b_2 , мм	$6 \pm 0,4$
Толщина d (от 1 до 3 мм)	$2 \pm 0,2$
Большой радиус закругления r , мм	25 ± 1
Малый радиус закругления r , мм	$14 \pm 0,5$

Зажимы машины обеспечивают надежное крепление образцов, не вызывая их разрушения в месте крепления. Разрывная машина снабжена блоками автоматической регистрации усилия P (в Н) и относительной деформации ε (в %) – текущих и в момент разрушения образца.

Погрешность при измерении усилия P и относительного удлинения ε не превышает 1 % от измеряемой величины.

Предварительные операции до начала испытаний на растяжение

Лопаточки нумеруют на широкой части, предназначенной для закрепления в зажимах разрывной машины. Микрометром или штангенциркулем измеряют в трех местах толщину и ширину всех образцов лопаточек в пределах расчетной части l_0 : в середине и на расстоянии 5 мм от краев расчетной длины l_0 . Рассчитывают средние арифметические значения ширины b_2 , толщины d и вычисляют начальную площадь поперечного сечения образцов A_0 . Образцы, у которых минимальное и максимальные значения b_2 и d различаются более чем на 0,2 мм, не испытываются.

Половину лопаточек термостатируют в термощкафу при температуре 45-50⁰С в течение 40-60 мин до начала испытаний. Другую половину лопаточек выдерживают при комнатной температуре. Фактические значения

температуры определяют по показаниям термометров, установленных в помещении лаборатории и в термошкафу.

Испытания каждой лопаточки проводят согласно инструкции к разрывной машине до наступления разрушения образца. Закрепляют лопаточки в зажимах испытательной машины по меткам l_2 , чтобы совпадали между собой продольные оси образца с направлением движения подвижного зажима.

Указатели на шкале усилия P устанавливают в положение 0 ручками грубой и точной настройки. Равномерно затягивают зажимы и нажимают кнопку «ПУСК» разрывной машины.

После разрушения образца нажимают красную кнопку «СТОП» и останавливают движение подвижного зажима разрывной машины.

На табло блока регистрации усилия (силомера) фиксируют нагрузку P , действующую на образец в момент разрушения образца P_p . С другого табло снимают показания относительного удлинения ε в момент разрыва образца.

Ослабляют зажимы разрывной машины и убирают испытанный образец. Если блок измерения относительной деформации выходит из строя, то вручную линейкой измеряют длину расчетной части лопаточек, достигнутую в момент разрушения образца l_p .

Нажимают кнопку «ПУСК» и сближают зажимы разрывной машины на расстояние, требуемое для закрепления и испытания следующего образца.

Аналогично проводят испытания остальных образцов, в том числе термостатированных при повышенной температуре $\sim 45 - 50^\circ\text{C}$.

Обработка результатов.

По полученным результатам измерений рассчитывают следующие деформационно-прочностные характеристики:

- *относительное удлинение* при разрыве ε_p , %:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} 100 = \frac{\Delta l_p}{l_0} 100, \quad ,$$

- *прочность при разрыве* σ_p , МПа: $\sigma_p = \frac{P_p}{A_0},$

где l_0, l_p - расчетная длина образца начальная и в момент разрушения, мм;

Δl_p - изменение расчетной длины образца в момент разрушения, мм;

P_p - растягивающее усилие, действующее на образец в момент разрушения, Н;

A_0 - площадь поперечного сечения испытываемых образцов.

Результаты испытаний и расчетов для каждого из образцов вносят в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения деформационно-прочностных свойств лопаточек из полиэтилена

Температура, К	Площадь A_0 , мм ²	Начальная расчетная длина l_0 , мм	Относительное удлинение при разрушении ε_p , %	Усилие разрушения R_p , Н	Прочность при разрыве σ_p , МПа	$\ln \sigma_p$	$1/T$	Энергия активации процесса разрушения U_p

Согласно работам ученых Гуля В.Е. и Кулезнева В.Н., при неизменности структуры полимера в условиях испытаний разрушающее напряжение σ_p изменяется с ростом температуры по уравнению

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{\frac{U_p}{R \cdot T}},$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – температура испытаний, К;

U_p – энергия активации процесса разрушения материала, Дж/моль.

В логарифмических координатах данное уравнение имеет вид линейной зависимости $\ln \sigma_p$ от обратной $1/T$ температуры:

$$\ln \sigma_p = \ln \sigma_0 + \frac{U_p}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Согласно этому уравнению энергию активации можно определить по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах

$\ln \sigma_p = f(1/T)$. Тангенс угла наклона прямой ($\operatorname{tg} \varphi$) равен коэффициенту $\frac{U_p}{R}$ при переменной $\frac{1}{T}$.

По экспериментальным величинам прочности полиэтиленовых лопаток при разрыве σ_p , определенным при различных температурах, строят график зависимости логарифма σ_p от обратной температуры $1/T$:

$$\ln \sigma_p = f(1/T).$$

По тангенсам углов наклона полученных прямых находят энергию активации процесса разрушения полиэтилена U_p на основании уравнения $\operatorname{tg} \varphi = \frac{U_p}{R}$, откуда $U_p = \operatorname{tg} \varphi \cdot R$.

За окончательный результат U_p принимают среднее значение нескольких параллельных определений.

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны во *Введении*.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые результаты расчетов.
3. Дать полную характеристику испытуемого материала и лопаточек, их чертеж и размеры.
4. Схематично изобразить разрывную машину и описать основные блоки, входящие в её комплектацию.
5. Построить график зависимости $\ln \sigma_p = f(1/T)$ и определить значение энергии активации процесса разрушения полиэтилена U_p .
6. Сравнить полученные деформационно-прочностные и активационные характеристики полиэтилена с литературными данными.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Реактивы и материалы.

Поливиниловый спирт (ПВС) – не менее 1,0 г;
Вода дистиллированная – 500-700 см³.

Приборы и оборудование.

Колбы мерные на 100 см³ (1 шт.); колбы мерные на 25 см³ (4 шт.); пипетки на 5, 10, 15, 20 см³, мерный цилиндр или мерная пробирка (1 шт.); часовое стекло (1 шт.); воронка стеклянная (1 шт.); вискозиметр Оствальда или Убеллоде* с диаметром капилляра 0,5–0,8 мм (1 шт.); электроплитка; термостат, снабженный контактным термометром и термореле (1 шт.); термометр ртутный или спиртовой с диапазоном измерения температуры 0-100 °С (1 шт.); секундомер (1 шт.); колба Бунзена (1 шт.); воронка Бюхнера (1 шт.); груша резиновая (1 шт.); фильтр бумажный, водоструйный или вакуумный насос; электроплитка.

* Капиллярный вискозиметр подбирают с объемом шарика 1-2 см³ так, чтобы время истечения чистого растворителя из него находилось в пределах 100 – 200 с.

Порядок выполнения работы.

Для определения молекулярной массы \bar{M}_η полимеров вискозиметрическим методом пользуются формулой Марка-Хаувинка-Куна. Она отражает взаимосвязь между характеристической вязкостью $[\eta]$ растворов полимеров и их средневязкостной молекулярной массой:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha,$$

где K и α - константы для изучаемой системы полимер - растворитель при определенной температуре, которые приводятся в справочной литературе. Показатель α называют коэффициентом набухания, который отражает термодинамическое сродство полимера и растворителя. Его величина обычно колеблется в пределах 0,5-0,8.

Приведенная выше формула справедлива лишь для полимеров линейной конфигурации.

Применительно к поливиниловому спирту (растворитель – вода; температура 20⁰С) уравнение Марка-Хаувинка-Куна имеет вид:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_\eta^{0,72}.$$

Чтобы определить характеристическую вязкость $[\eta]$ раствора ПВС в воде необходимо выполнить следующие операции.

1. Приготовить несколько растворов ПВС различной концентрации.
2. Определить абсолютные вязкости (коэффициенты вязкости) воды η_0 и каждого из приготовленных растворов η_i .

Измерение абсолютной вязкости проводят в капиллярном вискозиметре Оствальда с использованием уравнения Пуазейля, которое выведено из уравнения Ньютона. Относительно значения вязкости η оно имеет вид

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \vartheta l} \tau,$$

где ϑ - количество жидкости, протекающей через капилляр за время τ ;

r и l – соответственно радиус и длина капилляра;

ΔP – разность давлений на концах капилляра.

При использовании одного и того же капилляра выражение

$$\frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \vartheta \cdot l}$$

представляет собой постоянную величину K , которая называется константой вискозиметра. Тогда абсолютная вязкость жидкости η будет propor-

циональна только времени истечения τ одного и того же объема жидкости из капилляра: $\eta = K \cdot \tau$.

Таким образом, **определение абсолютной вязкости** растворителя (воды) и растворов ПВС в воде **сводится к измерению** секундомером **времени их истечения из капилляра** при одной и той же температуре.

1. После нахождения значений абсолютной вязкости необходимо рассчитать относительные вязкости $\eta_{отн.}$ растворов по формуле

$$\eta_{отн. i} = \eta_i / \eta_0 = \tau_i / \tau_0.$$

Относительная вязкость показывает, во сколько раз возрастает вязкость растворителя при введении в него различного количества полимера.

2. По величинам абсолютной вязкости растворов и абсолютной вязкости воды нужно найти также удельные вязкости растворов:

$$\eta_{уд. i} = (\eta_i - \eta_0) / \eta_0 = (\tau_i - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{отн. i} - 1.$$

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ показывает прирост вязкости растворов по сравнению с вязкостью чистого растворителя вследствие введения в него полимера и увеличения его концентрации.

3. Путем деления значений удельных вязкостей $\eta_{уд. i}$ на соответствующие концентрации растворов C_i следует определить приведенные вязкости растворов ПВС в воде:

$$\eta_{прив. i} = \eta_{уд. i} / C_i.$$

Известно, что приведенная вязкость растворов $\eta_{прив. i}$ линейно возрастает с увеличением концентрации C_i растворов полимеров (рис. 2).

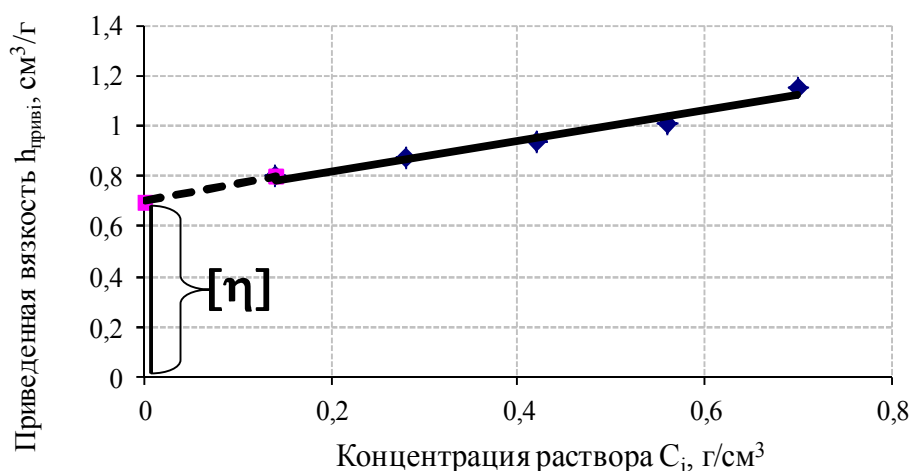


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов ПВС от концентрации растворов

По полученным в работе экспериментальным данным необходимо построить графическую зависимость приведенной вязкости $\eta_{прив\ i}$ от C_i и экстраполировать ее к нулевой концентрации. Полученное значение вязкости $[\eta]$ называется характеристической вязкостью.

Таким образом, характеристической вязкостью $[\eta]$ является предельное значение приведенной вязкости при концентрации раствора, стремящейся к нулю,

$$[\eta] = (\eta_{уд. i} / C_i)_{C \rightarrow 0} = (\eta_{прив\ i})_{C \rightarrow 0}.$$

Иначе – это величина отрезка, отсекаемого экстраполированной прямой на оси ординат.

Найденное значение характеристической вязкости $[\eta]$ подставляют в уравнение Марка-Хаувинка-Куна и вычисляют средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_η поливинилового спирта.

Приготовление растворов поливинилового спирта

Растворы ПВС различной концентрации готовят следующим образом.

Навеску поливинилового спирта 0,6 - 0,8 г, заданную преподавателем, взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу емкостью 100 см³. Добавляют в колбу 2/3 её объема дистиллированной воды и растворяют навеску на водяной бане при температуре 65 – 70 °С. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют на воронке Бюхнера.

Путем разбавления приготовленного исходного раствора готовят растворы ПВС меньших концентраций. Концентрации растворов выражают в г/100 см³.

Для этого от исходного раствора последовательно отбирают аликвоты объемом 5, 10, 15 и 20 см³, вносят их в четыре мерные колбы емкостью 25 см³ и доводят содержимое мерных колб до метки дистиллированной водой.

Концентрация получаемых растворов C_i рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{V_i C_n}{25},$$

где C_n - концентрация исходного раствора, г/100 см³;

V_i – объем аликвот, взятых от исходного раствора для разбавления, см³;

25 – объем получаемых разбавленных растворов (объем мерных колб, в которых производят разбавление), см³.

Таким образом получают пять растворов для измерения вязкости, включая исходный раствор.

Измерение абсолютной вязкости растворов

Капиллярный вискозиметр представляет собой U-образную трубку, имеющую в нижней части резервуар емкостью $\sim 8 \text{ см}^3$. Одно колено вискозиметра большого диаметра, в другое впаян капилляр диаметром 0,5 – 0,8 мм. В верхней части капилляра имеются два шарика, расположенные друг над другом. Под нижним шариком и между шариками нанесены метки. Они ограничивают постоянный объем жидкости, протекающей через капилляр при испытаниях.

На боковой отвод капилляра надевают резиновый шланг. С помощью резиновой груши засасывают раствор из нижнего резервуара в шарики вискозиметра выше верхней метки (до $\frac{1}{2}$ объема верхнего шарика).

Сначала вискозиметр промывают чистой водой. Для этого в резервуар через широкое колено заливают \sim около 10 см^3 дистиллированной воды. Затягивая воду резиновой грушей в верхний шарик и спуская ее, трижды промывают капилляр и измерительные шарики.

После промывки воду сливают, заливают в резервуар новую порцию дистиллированной воды для определения времени истечения чистого растворителя τ_0 . Вискозиметр выдерживают в термостате при температуре $(20,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ в течение 10 – 15 мин. Заполняют капилляр выше верхней метки, отсоединяют резиновую грушу и засекают секундомером время, в течение которого набранная вода, находящаяся между метками, вытечет через капилляр. Для этого включают секундомер в момент прохождения мениска жидкости через верхнюю метку и выключают при прохождении нижней метки.

Измерения проводят 3- 5 раз, вычисляют и записывают среднее значение времени истечения τ_0 . Результаты параллельных измерений, отличающиеся от остальных более чем на 0,2 с, отбрасываются и вместо них проводятся дополнительные измерения.

Определив время истечения чистого растворителя, его сливают из капилляра, а остатки выдавливают грушей.

Вискозиметр заполняют раствором ПВС наименьшей концентрации. Сначала проводят трехкратную промывку вискозиметра, а затем трех- или пятикратное измерение времени истечения раствора τ_1 аналогично измерениям, выполненным на дистиллированной воде.

Далее таким же образом определяют время истечения остальных растворов ПВС.

В заключение вискозиметр вновь трехкратно промывают дистиллированной водой и повторно измеряют время истечения чистого растворителя – воды.

Среднее значение времени истечения дистиллированной воды в конце измерений не должно отличаться от аналогичного значения в начале изме-

рений более чем на 0,3 с. **В противном случае вискозиметр тщательно промывают и повторяют все измерения.**

Полученные результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 6.

Таблица 6

Данные вискозиметрических испытаний

Концентрация исследуемого раствора, C_i , г/100 см ³	Среднее время истечения		Вязкость		
	дистиллированной воды, τ_0 , с	исследуемых растворов, τ_i , с	относительная, $\eta_{отн\ i}$	удельная, $\eta_{уд. i}$	приведенная, $\eta_{прив\ i} = \eta_{уд. i} / C_i$, 100 см ³ /г
0 (вода)					
$C_1 =$					
$C_2 =$					
$C_3 =$					
$C_4 =$					
$C_5 =$					

По экспериментальным данным строят графическую зависимость приведенной вязкости $\eta_{прив\ i}$ от концентрации раствора $\eta_{прив\ i} = f(C_i)$ и находят значение характеристической вязкости $[\eta]$ (см. рис 2).

Молекулярную массу поливинилового спирта рассчитывают по формуле

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_\eta^{0,72}.$$

Требования к отчету.

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны во Введении.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты.
3. Отразить основные свойства и области применения поливинилового спирта.
4. Привести рисунок вискозиметра.
5. Построить график зависимости $\eta_{прив\ i} = f(C_i)$, определить значение характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы ПВС.
6. Сравнить найденное значение молекулярной массы ПВС с литературными данными.

Примечание. Построение графика и определение молекулярной массы можно выполнить с использованием программы Excel или других прикладных программ ПЭВМ.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Рекомендуемая литература	4
Часть первая	
1. Содержание основных тем по разделу «Химия высокомолекулярных соединений»	6
1.1. Тема «Введение и основные понятия в химии и физике ВМС»	6
1.2. Тема «Методы получения полимеров»	8
1.3. Тема «Технические способы проведения полимеризации и поликонденсации»	8
1.4. Тема «Химические реакции полимеров»	
2. Методики лабораторных работ по разделу «Химия высокомолекулярных соединений»	10
Лабораторная работа № 1 «Получение поливинилацетата методом радикальной полимеризации в растворе»	10
Лабораторная работа № 2 «Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и анализ состава сополимера»	11
Лабораторная работа № 3 «Получение линейных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и этиленгликоля»	15
Лабораторная работа № 4 «Получение поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата»	18
Лабораторная работа № 5 «Термическая деполимеризация полиметилметакрилата»	20
Часть вторая	
1. Содержание основных тем по разделу «Физика высокомолекулярных соединений»	21
1.1. Тема «Структура полимеров»	21
1.2. Тема «Межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярная структура полимеров»	21
1.3. Тема «Физические состояния полимеров»	22
1.4. Тема «Растворы полимеров»	22
2. Методики лабораторных работ по разделу «Физика высокомолекулярных соединений»	23
Лабораторная работа № 1 «Определение степени набухания резины и расчет параметров сшивки»	23
Лабораторная работа № 2 «Определение деформационно-прочностных свойств полиэтилена при растяжении и оценка энергии активации процесса разрушения»	26
Лабораторная работа № 3 «Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом ...	30

